

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25D 11/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17844 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02465 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Oktober 1997 (23.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 43 555.2 24. Oktober 1996 (24.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN [DE/DE]; Mommsenstrasse 13, D-01069 Dresden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WORCH, Hartmut [DE/DE]; Bernhardstrasse 27a, D-01069 Dresden (DE). THIEME, Michael [DE/DE]; Altrochwitz 5, D-01326 Dresden (DE). SCHARNWEBER, Dieter [DE/DE]; Bautzner Landstrasse 180, D-01324 Dresden (DE). RÖSSLER, Sophie [DE/DE]; Saalhausener Strasse 37, D-01159 Dresden (DE). STÖLZEL, Martina [DE/DE]; Zöllmener Ring 4a, D-01723 Kesselsdorf (DE). (74) Anwälte: UHLEMANN, Henry usw.; Postfach 27 01 39, D-01171 Dresden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METALLIC OBJECT WITH A THIN POLYPHASE OXIDE COATING AND PROCESS FOR THE MANUFACTURE THEREOF (54) Bezeichnung: METALLISCHER GEGENSTAND MIT EINER DÜNNEN MEHRPHASIGEN OXIDSCHICHT SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a metallic object with a thin polyphase oxide coating and a process for the manufacture thereof. The oxide coating thus comprises a metallic oxide phase and at least another organic or inorganic constituent. The metallic object is made of valve metal such as aluminium, titanium, tantalum, zircon, niobium or its alloy, including metallic phases. Objects with such an oxide coating exhibit, in addition to advantageous chemical and physical properties, high biocompatibility and have multipurpose usage on account of their properties.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft einen metallischen Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Dabei besteht die Oxidschicht aus einer metallischen Oxidphase und mindestens einer weiteren organischen und/oder anorganischen Komponente. Der metallische Gegenstand besteht aus einem Ventilmaterial wie z.B. Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder dessen Legierung einschließlich intermetallischer Phasen. Gegenstände mit einer derartigen Oxidschicht weisen neben vorteilhaften chemischen und physikalischen Eigenschaften eine hohe Biokompatibilität auf und sind aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältig einsetzbar.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Metallischer Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht sowie Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen metallischen Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Gegenstände mit einer derartigen Oxidschicht weisen neben vorteilhaften chemischen und physikalischen Eigenschaften eine hohe Biokompatibilität auf und sind aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältig einsetzbar.

Bislang bekannte mehrphasige Oxidschichten auf metallischen Werkstoffen werden mit Verfahren erzeugt, die Interdiffusionsprozesse bei hohen Temperaturen ausnutzen oder über Auftragsverfahren mit wechselnder Schichtfolge (Flammspritzen, PVD-Verfahren) Mehrphasigkeit zu erreichen suchen. Auch aus der Sol-Gel-Technologie sind über Behandlungen bei hohen Temperaturen entsprechende Schichten herstellbar.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie zumindest teilweise bei Prozeßbedingungen durchgeführt werden, die insbesondere aufgrund hoher Temperaturen den Einbau organischer Phasen unmöglich machen sowie bei anorganischen Phasen überwiegend zum Einbau wasserfreier Hochtemperaturmodifikationen führen.

Ein Verfahren zur Erzeugung von gegebenenfalls modifizierten Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen (Ventilmetalle; Ti, Al, Zr etc.) wird in EP 0545230 vorgestellt. Diese Oxidkeramiksichten werden durch eine plasmachemische anodische Oxidation in einem chloridfreien Elektrolytbad mit einem pH-Wert von 2 bis 8 Reaktion bei Temperaturen von -30 bis +15 °C durchgeführt. Bei diesem Verfahren kommt es zu keiner Legierungsbildung zwischen der Metalloxidphase und weiteren anorganischen Phasen. Aufgrund der am Ort der Oxidbildung lokal vorliegenden plasmachemischen Bedingungen werden eventuell vorliegende organische Substanzen vollständig zerstört. Aus DE-OS 36 27 249 ist ein Verfahren bekannt, mit dessen Hilfe Konversionsschichten auf Titanoberflächen erzeugt werden, die aus hochmolekularen organischen Verbindungen und Tensiden bestehen. Diese Schichten sind durch eine sehr gute Haftfestigkeit gekennzeichnet, werden jedoch nicht über eine Legierungsbildung von Metalloxid und einer weiteren Phase realisiert. Die Beschichtung erfolgt außerdem bei Temperaturen von 40 - 80 °C, wodurch die Verwendung von Proteinen ausgeschlossen wird.

Aus EP 0232791 und EP 0237053 sind Verfahren bekannt, bei denen durch anodische Oxidation unter Funkenentladung in wäßrigen Elektrolyten eine in Oxiden enthaltene, resorbierbare Calciumphosphatkeramik auf Titan aufgebracht wird. Die dabei erzeugten

Schichten bestehen aber nicht aus Hydroxylapatit oder Fluorapatit, sondern aus Oxiden und stark resorbierbaren Calciumphosphaten. Mit der vollständigen Resorption der Calciumphosphatphasen geht dabei auch der bioaktive Charakter des Implantats verloren. Da auch hier die Oxidschichtbildung unter Funkenentladung erfolgt, werden eventuell vorliegende organische Substanzen vollständig zerstört.

In CA 2,073,781 A1 wird ein Verfahren vorgestellt, bei dem durch anodische Oxidation der eingesetzten Metalle (Titan) bzw. Legierungen (Ti- und Co-Basislegierungen) eine Oxidschicht gebildet und durch daran sich anschließender katodischer Polarisierung Calciumphosphatphasen mit unterschiedlicher Kristallmodifikation auf der anodisch gebildeten Oxidschicht abgeschieden werden. Die auf diesem Wege erzeugten Schichten sollen mit biologisch aktiven Substanzen, wie zum Beispiel Kollagene, BMP (bone morphogenetic proteins) oder Antibiotika behandelt werden. Mit diesem Verfahren lassen sich die organischen Phasen nicht in die elektrochemisch gebildeten Oberflächenschichten einbauen.

Die WO 92/13984 beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung bioaktiver Schichten auf leitfähigen Substraten. In einer Elektrolysezelle ist eine inerte Anode und eine Elektrolytlösung enthalten, die aus einer wässrigen Lösung von Ionen der Keramik besteht und einen pH-Wert von weniger als 8 aufweist. Das aktivierte leitfähige Substrat wird in die Elektrolytlösung eingetaucht und das Potential zwischen Anode und leitfähigem Substrat so eingestellt, daß durch eine pH-Wert-Erhöhung an der Nahtstelle zwischen Elektrolytlösung und leitfähigem Substrat eine keramische Schicht auf dem leitfähigen Substrat abgeschieden wird. Nachteilig an der Lösung ist, daß die Schichtabscheidung nur auf der Oberfläche des Substrats erfolgt, so daß zum einen keine belastbare Verbindung zu dieser entstehen kann und die Schicht zum anderen biologisch vollständig resorbierbar ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung metallischer Gegenstände mit verbesserter Oberflächenbeschichtung durch Erzeugung dünner mehrphasiger Oxidschichten unter Prozeßbedingungen, die den Einbau organischer und/oder anorganischer Phasen ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen metallischen Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht gelöst, wobei die Oxidschicht aus einer metallischen Oxidphase und mindestens einer weiteren organischen und/oder anorganischen Komponente besteht. Der metallische Gegenstand besteht aus einem Ventilmaterial wie z.B.

Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder dessen Legierung einschließlich intermetallischer Phasen. Auf solchen Metallen bzw. Legierungen ausgebildete Oxidschichten weisen zumindest bei anodischer Polarisierung Ionenleitung auf und erlauben damit über anodische Polarisierung eine Variation der Oxidschichtdicke in weiten Grenzen.

Die Aufteilung des Oxidschichtwachstums auf die Phasengrenzen metallischer Substratwerkstoff/Oxid sowie Oxid/Umgebung kann dabei durch die Wahl der elektrochemischen Bedingungen kontrolliert werden. Auf diese Weise lassen sich zweischichtige Oxidschichten erzeugen, deren äußerer Schichtanteil anorganische und/oder organische Phasen enthalten kann, wobei über die Wahl der elektrochemischen Parameter Potential, Strom und Potentialänderungsgeschwindigkeit sowohl die Gesamtdicke der Oxidschicht als auch die Aufteilung der Gesamtdicke auf die beiden Schichtbestandteile kontrolliert werden kann. Dadurch wird es möglich, je nach der Teilchengröße der in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen diese entweder vollständig zu integrieren bzw. einen definierten Integrationsgrad einzustellen.

Die organische Komponente besteht aus vorzugsweise aus Polymermaterialien wie z.B. Kollagen, S-Layer, Polycarbonat und Fullerenen und/oder aus Biomolekülen und/oder aus Oligomeren.

Die anorganische Komponente wird vorzugsweise von anorganischen Faserstrukturen oder Calciumphosphatphasen gebildet. Sie kann allein oder in Verbindung mit der organischen Komponente bzw. als Verbund mit der organischen Komponente in die Oxidphase des Metallwerkstoffes eingebaut sein.

Die organische und/oder anorganische Komponente ist erfindungsgemäß in die metallische Oxidphase so eingebaut, daß die mehrphasige Oxidschicht einer Legierung gleichkommt. Die organische Komponente kann über die mehrphasige Oxidschicht hinausreichen.

Erfindungsgemäß wird eine dünne mehrphasige Oxidschicht auf einem metallischem Substratwerkstoff so erzeugt, daß zunächst der metallischer Substratwerkstoff so in Kontakt mit den in die Oxidschicht zu integrierenden organischen und/oder anorganischen Phasen gebracht wird, daß diese an bzw. in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche vorliegen.

Der Kontakt mit den in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen kann durch Adsorption, Sedimentation, Auftragung, Abscheidung bzw. innigen mechanischen Kontakt oder

durch Einbringung in bzw. Aufbringung von Suspensionen der zu integrierenden Phasen realisiert werden. Der Transport der in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen zur Substratoberfläche kann dabei durch Anwendung elektromagnetischer Felder durchgeführt bzw. unterstützt werden.

Parallel dazu oder anschließend wird in einem elektrochemischen Verfahrensschritt der die Substratoberfläche darstellende Werkstoff in einer Elektrolytlösung anodisch polarisiert.

Dieser Verfahrensschritt führt bei aus Ventilmetallen oder deren Legierungen bestehenden metallischen Werkstoffen zu einem Oxidschichtwachstum an der Phasengrenze Oxidschicht/Umgebung über Lösungs-Fällungs-Reaktionen, in dessen Folge die an der bzw. in unmittelbarer Nähe dieser Phasengrenze vorliegenden Phasen vollständig oder partiell in die neugebildete Oxidschicht integriert werden.

Die vorgenannten Verfahrensschritte werden für den Fall des Einbaus physiologischer, organischer Komponenten bei oder nahe Raumtemperatur durchgeführt, so daß sowohl Struktur als auch Funktion dieser Komponenten erhalten bleiben.

Die anodische Polarisation kann galvanostatisch, potentiostatisch oder potentiodynamisch bis zum Erreichen eines vorbestimmten Formierungspotentials geführt werden. Kriterium für die Auswahl der Bedingungen bei der anodischen Polarisation ist, daß im Zuge der Bildung der *dünnen* mehrphasigen Oxidschichten Struktur und Funktion der einzuschließenden Komponenten optimal erhalten bleiben.

Das Formierungspotential liegt zwischen 2 und 200 V_{SCE}.

Der Vorteil der erfindungsgemäß erzeugten Schichten besteht darin, daß durch den festen Einbau der organischen und/oder organischen Komponente in die Oxidschicht des Metallwerkstoffes eine verbesserte Kraftübertragung und eine dauerhafte Verbesserung der Biokompatibilität erreicht werden.

Anhand nachfolgender Ausführungsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

Aus säurelöslichem gefriergetrockneten Kalbshautkollagen wird eine Kollagenlösung hergestellt. Dazu wird das Kollagen vom Typ I in 0,01 M Essigsäure gelöst und anschließend auf eine Konzentration von 0,36 mg/ml bei 4 °C und pH = 3,5 eingestellt. Die Rekonstitution der Kollagenmoleküle erfolgt in zwei Prozeßschritten; der pH-Wert-

Einstellung auf 7,4 in doppelt konzentriertem Phosphatpuffer und der Temperaturerhöhung auf 34 °C. Nach 3 Stunden besteht die Lösung aus nativ rekonstituierten Kollagen I-Fibrillen.

Eine zylindrische Probe aus Ti6Al4V mit einem Durchmesser von 9 mm, einer Dicke von 6 mm wird geschliffen (25 - 7 µm) und oxidpoliert. Anschließend wird die Probe in Alkohol gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült. Die so vorbehandelte Probe wird in die Kollagenlösung vertikal eingebracht, so daß die polierte Probenoberfläche vollständig bedeckt ist. Auf der Probenoberfläche wird dann natives Kollagen I adsorbiert. Die Adsorptionsdauer beträgt 20 Minuten.

Nach Adsorption wird die Metallprobe aus der Kollagenlösung herausgenommen, mit destilliertem Wasser gespült und als Substratelektrode in eine Drei-Elektroden-Anordnung aus einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode in einer thermostatierten Elektrolysezelle eingebracht. Als Elektrolytlösung dient eine schwach basische Phosphatlösung. Die elektrochemische Reaktion wird bei 34°C in einer Doppelmantelzelle durchgeführt. Die Substratelektrode wird in dieser Anordnung mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 2 V/sec potentiodynamisch bis zu einem Formierungspotential von 100 V anodisch polarisiert. Die Probe wird aus dem Elektrolysebad herausgenommen, mit deionisiertem Wasser gespült und luftgetrocknet.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen native Kollagen I-Fibrillen, die z.T. vollständig, z.T. partiell in die während der anodischen Polarisation gebildete Oxidschicht eingebaut wurden. Eine Querschnittspräparation der Titanoxidschicht weist eine Oxidschichtdicke von ca. 250 nm auf und zeigt die Abdrücke der eingebauten Fibrillen, deren Durchmesser denen der adsorbierten Fibrillen entsprechen.

Ausführungsbeispiel 2

Aus säurelöslichem gefriergetrockneten Kalbshautkollagen wird eine Kollagenlösung hergestellt. Dazu wird das Kollagen vom Typ I in 0,01 M Essigsäure gelöst und anschließend auf eine Konzentration von 1 mg/ml bei 4 °C und pH = 3,5 eingestellt. Die Rekonstitution der Kollagenmoleküle erfolgt in zwei Prozeßschritten; der pH-Wert-Einstellung auf 7,4 in doppelt konzentriertem Phosphatpuffer und der Temperaturerhöhung auf 34 °C. Nach 3 Stunden besteht die Lösung aus nativ rekonstituierten Kollagen I-Fibrillen.

Eine zylindrische Probe aus Aluminium mit einem Durchmesser von 9 mm, einer Dicke von 6 mm wird geschliffen (25 - 7 μm) und oxidpoliert. Anschließend wird die Probe in Alkohol gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült. Auf die so vorbehandelte Probe wird Kollagenlösung aufgetropft, so daß die polierte Probenoberfläche vollständig bedeckt ist. Auf der Probenoberfläche wird dann natives Kollagen I adsorbiert. Die Adsorptionsdauer beträgt 40 Minuten.

Nach Adsorption wird die Kollagenlösung abgespült, mit destilliertem Wasser gespült und die Aluminiumprobe als Substratelektrode in eine Drei-Elektroden-Anordnung aus einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode in einer thermostatierten Elektrolysezelle eingebracht. Als Elektrolyt-lösung dient doppelt konzentrierter Phosphat-Puffer $\text{pH} = 7,4$. Die elektrochemische Reaktion wird bei 34°C in einer Doppelmantelzelle durchgeführt. Die Substratelektrode wird in dieser Anordnung mit einer Stromdichte von 3 mA/cm^2 bis zu einem Formierungspotential von 40 V anodisch polarisiert. Unmittelbar folgend wird dieses Potential für 100 s potentiostatisch fixiert. Nach Abschalten der Polarisation wird die Probe aus dem Elektrolysebad herausgenommen, mit deionisiertem Wasser gespült und luftgetrocknet.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen native Kollagen I-Fibrillen, die an den Stellen, an denen sie auf der Luftoxidschicht des Aluminiums auflagen, partiell in die während der anodischen Polarisation gebildete Oxidschicht eingebaut sind.

Ausführungsbeispiel 3

Eine zylindrische Probe aus der Legierung Ti-6Al-4V mit einem Durchmesser von 9 mm, einer Dicke von 6 mm wird geschliffen (25 - 7 μm) und oxidpoliert. Anschließend wird die Probe in Alkohol gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült. In einer Vakuumapparatur wird die Oberfläche der Probe mit C_{60} -Molekülen bedampft.

Nachfolgend wird die Probe als Substratelektrode in eine Drei-Elektroden-Anordnung aus einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode in einer thermostatierten Elektrolysezelle eingebracht. Als Elektrolyt-lösung dient doppelt konzentrierter Phosphat-Puffer $\text{pH} = 7,4$. Die elektrochemische Reaktion wird bei 34°C in einer Doppelmantelzelle durchgeführt. Die Substratelektrode wird in dieser Anordnung mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ für 500 s anodisch polarisiert. Dabei werden Formierungspotentiale bis etwa 8 V gemessen. Nach Ab-

schalten der Polarisation wird die Probe aus dem Elektrolysebad herausgenommen, mit deionisiertem Wasser gespült und luftgetrocknet.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen eine typische Titanoxid-Oberfläche. FT-IR-Untersuchungen im Reflexionsmode weisen in dieser Oberfläche das Vorhandensein von C₆₀-Molekülen nach.

Patentansprüche

1. Metallischer Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschicht aus einer metallischen Oxidphase und mindestens einer weiteren organischen und/oder anorganischen Komponente und daß der metallische Gegenstand aus einem Ventilmetall oder dessen Legierung einschließlich intermetallischer Phasen besteht.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Gegenstand aus Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder deren Legierungen einschließlich intermetallischer Phasen besteht.
3. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente insbesondere aus Polymermaterialien und/oder Biomolekülen und/oder Oligomeren besteht.
4. Gegenstand nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente vorzugsweise aus Kollagen, S-Layer, Polycarbonat oder Fullerenen besteht.
5. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente vorzugsweise aus anorganischen Faserstrukturen oder Calciumphosphatphasen besteht.
6. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente allein oder in Verbindung mit der organischen Komponente bzw. als Verbund mit der organischen Komponente in die Oxidschicht integriert ist.
7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische und/oder anorganische Komponente vollständig in die Oxidschicht integriert ist.
8. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische und/oder anorganische Komponente in die Oxidschicht integriert ist und über diese hinausreicht.

9. Verfahren zur Herstellung einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht auf metallischen Substratwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Substratwerkstoff so in Kontakt mit einer in die Oxidschicht zu integrierenden organischen oder anorganischen Phase gebracht wird, daß diese an bzw. in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche vorliegt und daß der so behandelte Substratwerkstoff anschließend anodisch in einer Elektrolytlösung polarisiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontakt zwischen Oxidschicht und zu integrierenden Phasen durch Adsorption, Sedimentation, Auftragung, Abscheidung bzw. innigen mechanischen Kontakt oder durch Einbringung in bzw. Aufbringung von Suspensionen der zu integrierenden Phasen realisiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Transport der in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen zur Substratoberfläche durch Anwendung elektromagnetischer Felder durchgeführt bzw. unterstützt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Polarisierung bis zu einem Formierungspotential zwischen 2 und 200 V_{SCE} erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 9 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Polarisation bis zum Formierungspotential galvanostatisch, potentiostatisch oder potentiodynamisch ausgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 97/02465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C25D A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 232 791 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 19 August 1987 cited in the application see the whole document -----	1,2,5,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 1998

Date of mailing of the international search report

24/03/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0232791 A	19-08-87	JP 2578419 B	05-02-97
		JP 62204760 A	09-09-87
		US 4846837 A	11-07-89
<hr/>			

PCT/DE 97/02465

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C25D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C25D A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 232 791 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 19. August 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,2,5,7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/DE 97/02465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0232791 A	19-08-87	JP 2578419 B	05-02-97
		JP 62204760 A	09-09-87
		US 4846837 A	11-07-89
<hr/>			